

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Juli 2004 (15.07.2004)

PCT

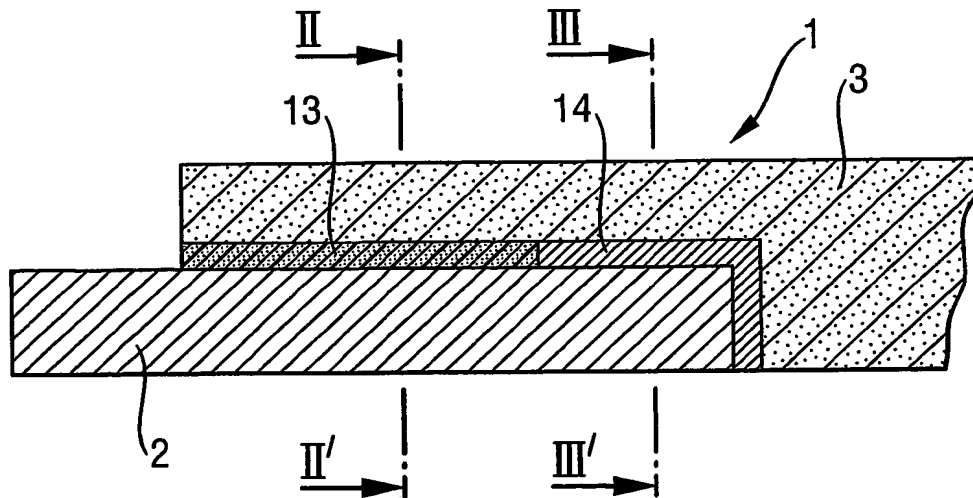
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/059039 A1

- | | |
|--|---|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C25C 3/16</p> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014558</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 18. Dezember 2003 (18.12.2003)</p> <p>(25) Einreichungssprache: Deutsch</p> <p>(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch</p> <p>(30) Angaben zur Priorität: 102 61 745.7 30. Dezember 2002 (30.12.2002) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SGL CARBON AG [DE/DE]; Rheingaustrasse 182, 65203 Wiesbaden (DE).</p> | <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BANEK, Manfred [DE/DE]; Staufenstrasse 8 a, 65830 Kriftel (DE).</p> <p>(74) Anwalt: DECKERS, Hellmuth; Bahnhofstrasse 26 A, 55218 Ingelheim (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AU, BR, CA, ID, IS, MZ, NO, NZ, PL, US, ZA.</p> <p>(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).</p> <p>Veröffentlicht: — mit internationalem Recherchenbericht</p> |
|--|---|

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CATHODE SYSTEMS FOR ELECTROLYTICALLY OBTAINING ALUMINIUM

(54) Bezeichnung: KATHODENSYSTEME ZUR ELEKTROLYTISCHEN ALUMINIUMGEWINNUNG



(57) Abstract: The invention relates to cathode systems for electrolytically obtaining aluminium, said cathode systems being divided into at least two parts with different electrical resistances, in the direction of the longitudinal axes thereof on the side of the current supply from the cathode, in such a way that the electrical resistance from the ends of the collector (2) to the part of the edge region of the cathode which faces the collector is equal to at least 1.2 times the electrical resistance from the ends of the collector to the part of the centre of the cathode which faces the collector, either the contact material or the collector being divided into regions (13, 14) with different resistances. The invention also relates to methods for producing said cathode systems and to the use of the same for electrolytically obtaining aluminium.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Kathodensysteme für die elektrolytische Aluminiumgewinnung, die in Richtung ihrer langen Achse auf der Seite der Stromabführungen von der Kathode in mindestens zwei Teile mit unterschiedlichem elektrischen Widerstand geteilt sind, derart dass der elektrische Widerstand von den Enden des Kollektors (2) bis zum dem Kollektor zugewandten Teil der Randzone der Kathode mindestens das 1,2fache des elektrischen Widerstands von den Enden des Kollektors bis zum dem Kollektor zugewandten Teil der Mitte der Kathode beträgt, wobei entweder die Kontaktmasse oder der Kollektor in Zonen (13), (14) unterschiedlichen Widerstands aufgeteilt sind, Verfahren zu deren Herstellung und deren Anwendung bei der elektrolytischen Gewinnung von Aluminium

Kathodensysteme zur elektrolytischen Aluminiumgewinnung

Die Erfindung betrifft Kathodensysteme zur elektrolytischen Aluminiumgewinnung, insbesondere solche mit verbesserter Standzeit.

5

10

Bei der elektrolytischen Gewinnung von metallischem Aluminium im Hall-Héroult-Prozeß wird Aluminiumoxid, gelöst in der ca. 20-fachen Menge an geschmolzenem Kryolith ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) als Flussmittel, bei einer Temperatur von ca. 960 °C in Elektrolysezellen durch Gleichstrom zerlegt (bei einer Spannung von 4 bis 5 V und einer Stromstärke von 80 000 bis 500 000 A). Das flüssige Aluminium sammelt sich auf dem Boden der mit Kohlenstoff ausgekleideten, als Kathode dienenden Wanne unter der vor Rückoxidation weitgehend schützenden Schmelze. Die als Anode wirkenden Kohlenstoffelektroden (Block- oder Söderberg-Anoden) werden allmählich durch den freiwerdenden Sauerstoff verbraucht.

15

20

25

Geeignete Elektrolysezellen bestehen üblicherweise aus einer Stahlwanne, die innen mit einem wärmeisolierenden Material belegt ist. Der Boden der Elektrolysezellen besteht aus mehreren auf dem Isoliermaterial parallel angeordneten Kathodenblöcken, deren Fugen untereinander und zum Rand mit Stampfmassen aus Mischungen von Kohlenstoff-Körnungen und Steinkohlenteer oder Steinkohlenteerpech abgedichtet werden. Das Material für die Kathodenblöcke besteht meist aus Anthrazit (neuerdings auch Graphit oder Koks oder deren Mischungen mit Anthrazit), der bei 1200 °C oder höher calciniert, dann gemahlen und nach der Teilchengröße klassifiziert wird. Eine geeignete Teilchengrößefraktion wird mit Pech gemischt und zu Blöcken geformt. Anschließend wird das Bindepech bei erhöhter Temperatur zu einem im wesentlichen aus Kohlenstoff bestehenden Material umgewandelt. Dabei werden graphitierte (Behandlung bei ca. 3000 °C), sogenannte "halbgraphitierte" (Behandlung bei ca. 2300 °C), sogenannte "halb-graphitische" (graphitische Partikel, jedoch Behandlung des Blocks bei ca. 1200 °C), und amorphe Blöcke (Partikel sind nicht oder nur teilweise graphitiert, Behandlung des Blocks bei ca. 1200 °C) unterschieden.

30

Die Stromabführung aus dem flüssigen Elektrolyten und der den Boden bedeckenden Aluminiumschmelze erfolgt durch Stahlbarren oder Kollektoren, die elektrisch leitend mit den Kathodenblöcken verbunden sind.

Auch bei den Kathodenblöcken wird ein Verbrauch des Materials durch Abtrag beobachtet, der die Lebensdauer der Elektrolysezelle bestimmt; üblicherweise liegt diese bei 1500 bis 3000 Tagen. Der Abtrag ist nicht gleichmäßig über die Länge der Kathodenblöcke, sondern man beobachtet, insbesondere bei graphitierten Kathodenblöcken, zwei Maxima des Abtrags in der Nähe der Seitensteine, und ein Minimum in der Mitte der Länge der Kathodenblöcke (W-förmiges Profil). Durch den ungleichmäßigen Abtrag wird naturgemäß die Nutzungsdauer durch die Stellen des größten Abtrags bestimmt.

Die Nutzungsdauer der Kathodenblöcke ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.

M. Sørli und H.A. Øye haben in J. Appl. Electrochemistry **19** (1989), S. 580 bis 588, systematisch über die verschiedenen Einwirkungen auf die Kathodenmaterialien, Abdichtungen und Seitensteine und deren Auswirkungen auf die Nutzungsdauer berichtet.

In der EP-A 0 284 298 werden verbesserte Abdichtmaterialien zur Verbindung der Kathodenblöcke beschrieben. Sie neigen weniger zur Ribbildung als bekannte Abdichtmaterialien und verringern dadurch das Versagensrisiko. Diese Maßnahme ändert jedoch nichts an dem ungleichförmigen Abtrag über die Kathodenblocklänge.

In der WO-A 97/48838 sowie in Aluminium **72**, 1996, Heft 11, Seiten 822 bis 826, wird die Verbesserung des Stromübergangs zwischen den (hier plattenförmig ausgeführten) Stahlkollektoren und der Kathode durch Einsatz von Kontaktstiften in der Grenzfläche beschrieben. Das Anbringen dieser Kontaktstifte und das Herausarbeiten der Aussparungen auf der Gegenseite sind jedoch mit erheblichem Aufwand verbunden.

In der WO-A 00/46426 wird ein einteiliger Graphit-Kathodenblock beschrieben, der parallel zur Längsachse unterschiedliche spezifische elektrische Widerstände aufweist, wobei der Widerstand in der Nähe der Enden des Blocks höher ist als in der Mitte. Diese Differenzierung wird erreicht durch unterschiedliche Wärmebehandlung bei der Graphitierung, nämlich die Anwendung von Temperaturen von 2200 bis 2500 °C im Bereich der Enden, und 2700 bis 3000 °C im Bereich der Mitte der Kathodenblöcke. Solche unterschiedlichen Temperaturen lassen sich durch mangelhafte Isolation der Graphitierungsöfen erreichen. Eine andere Möglichkeit ist, die Stromdichte bei der Graphitierung entsprechend unterschiedlich zu wählen, und dadurch die

erzeugte Joule'sche Wärme ungleichmäßig über den zu graphitierenden Kathodenblock zu verteilen. Während die erstgenannte Möglichkeit aus ökonomischen Gründen zu verwerfen ist, bedingt die zweite Möglichkeit einen zusätzlichen Aufwand in der Fertigung im Graphitierungsschritt, der jeweils auf die spezielle Kathodenform hin zu optimieren ist.

5

Eine andere Ausführungsform einer Kathode mit verbesserter Lebensdauer wird in der WO-A 00/46427 beschrieben. Hier wird eine Graphit-Kathode mit einer carbonisierbaren Substanz unter vermindertem Druck bei erhöhter Temperatur imprägniert, wobei Temperatur und Zeit so gewählt werden müssen, daß die Substanz ausreichend fließfähig ist, um die Poren der Kathode zu füllen, und anschließend wird die imprägnierte Kathode bei einer Temperatur unterhalb von 1600 °C carbonisiert. Es werden daher zusätzliche Arbeitsschritte bei der Kathodenfertigung erforderlich.

10

15

In der WO-A 00/46428 schließlich wird eine Graphitkathode beschrieben, deren spezifischer elektrischer Widerstand in der Richtung senkrecht zu ihrer Längsachse höher ist als der in Richtung der Längsachse. Dieser Unterschied im Widerstand wird erreicht durch Einsatz unterschiedlicher Materialien zur Herstellung der Kathode, wobei mindestens einige anisotrop sind, und durch Herstellung unter Bedingungen, die die Orientierung von Teilchen begünstigen, wie Extrusion oder Rüttelverdichtung. Diese Verfahrensweise erfordert spezielle (Zusatz)-

20

Materialien sowie angepaßte Herstellungsverfahren.

Alle genannten Maßnahmen implizieren also besonderen zusätzlichen Aufwand bei der Herstellung der Kathoden.

25

Es besteht daher die Aufgabe, durch einfache Maßnahmen den Abtrag der Kathodenblöcke über die Länge der Blöcke möglichst gleichmäßig zu gestalten. Insbesondere ist es gewünscht, den Herstellprozeß für die Kathoden einheitlich zu belassen, um die Vielfalt in der Produktion nicht unnötig zu erhöhen.

30

Die Aufgabe wird gelöst durch eine Unterteilung der Stromabführung von der Kohlenstoffkathode in mehrere Zonen. Dies kann erreicht werden durch Aufteilung der die elektrische Verbindung zwischen der Kathode und den Kollektoren bewirkende Kontaktmasse oder Stampfmasse in mehrere Zonen, in denen Material mit unterschiedlicher Leitfähigkeit bzw.

unterschiedlichem elektrischen Widerstand eingesetzt wird, oder durch mehrteilige Ausführung der Stahlbarren oder Kollektoren.

5 Gegenstand der Erfindung sind daher Kathodensysteme für die elektrolytische Aluminiumgewinnung, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Richtung ihrer langen Achse auf der Seite der Stromabführungen von der Kathode zum Kollektor in mindestens zwei Teile mit unterschiedlichem elektrischen Widerstand geteilt sind, derart daß der elektrische Widerstand von den freien Enden des Kollektors bis zum dem Kollektor zugewandten Teil der Randzone der Kathode mindestens das 1,2-fache des elektrischen Widerstands von den freien Enden des
10 Kollektors bis zum dem Kollektor zugewandten Teil der Mitte der Kathode beträgt. Dabei sind entweder die Kontaktmasse oder der Kollektor in Zonen unterschiedlichen Widerstands aufgeteilt.

15 Unter Kathodensystem wird hier die Kombination aus Kathodenblock, dem Kollektor und der Kontakt- oder Stampfmasse verstanden, die den elektrischen Kontakt zwischen Kathodenblock und Kollektor bewirkt.

20 Ein Weg zur Realisierung der erfindungsgemäßen Lösung ist dadurch gegeben, entlang der Länge der Kathodensysteme unterschiedliche Materialien mit unterschiedlichem Übergangswiderstand zwischen dem Kollektor und dem Kohlenstoffmaterial der Kathode einzusetzen. Ein weiterer Weg zur Realisierung ist, mehrteilige Kollektoren einzusetzen, wobei Material und Leitungsquerschnitt der Kollektorenteile entsprechend dem gewünschten Widerstand zwischen einer gegebenen (der Schmelze zugewandten) Stelle des Kathodenblocks und den freien Ende der Kollektoren gewählt werden.

25 Weitere Gegenstände der Erfindung sind Verfahren zur Kontaktierung von Kathoden und Kollektoren durch mindestens zwei in ihrer elektrischen Leitfähigkeit unterschiedlichen Kontakt- oder Stampfmassen, Verfahren zur Herstellung geeigneter Kollektoren mit dem beschriebenen mehrteiligen Aufbau sowie die Anwendung unterschiedlicher Kontakt- oder
30 Stampfmassen oder mehrteiliger Kollektor-Ausführungsformen in Kathodensystemen zur elektrolytischen Gewinnung von metallischem Aluminium.

Die Kontakt- oder Stampfmasse dient sowohl der mechanischen Festigkeit der Kombination aus Kollektor und Kathode sowie auch der elektrischen Kontaktierung zwischen diesen Teilen des Kathodensystems. Üblich ist beispielsweise das Ausgießen des Spalts zwischen Kollektor und der Kathode mit Gußeisen. Andererseits werden auch mit partikulärem Kohlenstoff (Anthrazit und/oder Graphit) und/oder mit Metallteilchen (Pulver, Schrot, Fasern, Whisker oder Plättchen; insbesondere aus Eisen oder Eisenlegierungen wie Stahl) gefüllte Stampfmassen verwendet, deren Bindemittel Teere (besonders Steinkohlenteer) oder Pech (besonders Steinkohlenteerpeche) sind. Durch die Wahl von Art (Zusammensetzung, Teilchengröße und deren Verteilung) und Menge des die Leitfähigkeit bewirkenden Füllstoffes kann die Leitfähigkeit bzw. der elektrische Widerstand variiert werden. Ebenso ist es möglich, Klebstoffe, insbesondere Zwei- oder Mehr-Komponenten-Klebstoffe wie solche auf Basis von Epoxidharzen oder Phenolharzen einzusetzen, die ebenfalls durch Zusatz von partikulärem Metall und/oder Kohlenstoff in Form von Anthrazit- und/oder Graphit-Pulvern eine ausreichende Leitfähigkeit im gewünschten Maß erhalten.

Bevorzugt werden mindestens zwei unterschiedliche Kontaktmassen zur Kontaktierung von Kathoden und Kollektoren eingesetzt, wobei die Grenze zwischen Zonen unterschiedlichen Materials senkrecht zur langen Achse der Kollektoren verläuft. Dabei ist der Übergangswiderstand zwischen Kollektor und Kathode in der Mitte der Länge der Kathode kleiner ist als der Übergangswiderstand im Bereich der Enden der Kathode.

Es ist weiter bevorzugt, daß im Bereich der Mitte der Kathodenlänge die Kontaktmasse Gußeisen ist. Im Bereich der Enden der Kathodenlänge wird vorzugsweise eine Kontaktmasse eingesetzt, die ausgewählt ist aus mit elektrisch leitfähigen Teilchen gefüllten Teeren, Teerpechen, Kunstharzen auf Basis von Epoxidharzen und/oder Phenolharzen, und Klebstoffen auf Basis von Epoxidharzen und/oder Phenolharzen.

Als elektrisch leitfähige Teilchen sind Teilchen aus partikulärem Kohlenstoff und Metallteilchen in Form von Pulvern, Schrot, Fasern, Whiskern und/oder Plättchen besonders bevorzugt.

Toda et. al, in "Light Metals 1999", hrsg. von C. E. Eckert, Warrendale, PA, USA, beschreibt Untersuchungen über den Übergangswiderstand zwischen Kollektorstäben und Kathodenmaterial mit zwei verschiedenen Kontaktmassen unterschiedlicher Leitfähigkeit. Beide

untersuchten Massen führten zu sehr niedrigem Übergangswiderstand von unter $0,1 \Omega/\text{mm}^2$. Es gibt jedoch keinen Hinweis darauf, Kontaktmassen unterschiedlicher Leitfähigkeit nebeneinander zu verwenden und dadurch den Übergangswiderstand in einer Zone gezielt niedriger einzustellen als in einer benachbarten Zone.

5

Die Aufteilung der Kontaktmasse bzw. des Kollektors in Zonen unterschiedlicher Leitfähigkeit bzw. unterschiedlichen elektrischen Widerstands wird bevorzugt so vorgenommen, daß die Stromdichte an der Stelle des Übergangs von der Kathode zu der ihren Boden bedeckenden Aluminiumschmelze über die Kathodenlänge möglichst gleichmäßig ist. Als "möglichst gleichmäßig" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Ausführungsform bezeichnet, bei der die Stromdichte sich über die Kathodenlänge um nicht mehr als den Faktor 2 ändert. Bevorzugt ist eine Änderung um einen Faktor von maximal 1,5, besonders bevorzugt um einen Faktor von maximal 1,3.

10

15

Werden unterschiedliche Kontaktmassen auf Basis von Klebstoffen bzw. Kontaktmassen mit Teeren oder Pechen als Binder eingesetzt, so wird bevorzugt die Aussparung auf der Unterseite der Kathodenblöcke mit den Kontaktmassen unterschiedlichen Widerstands so weit gefüllt, daß nur geringe Mengen beim Montieren der Kollektorstäbe austreten. Es ist erfindungsgemäß auch möglich, Zonen durch Ausgießen mit geschmolzenen Metallen, bevorzugt wird dafür Gußeisen, zu kontaktieren. Die unterschiedlichen Kontaktierungsmöglichkeiten lassen sich auch nacheinander an denselben Kathodenblöcken realisieren.

20

25

Der spezifische Widerstand der gewählten Kontaktmassen läßt sich in einfacher Weise durch unterschiedliche Zusammensetzung gezielt einstellen. Dabei können dieselben Bindemittel oder Bindemittelmischungen als Matrix mit (nach Art und/oder Menge) unterschiedlichen die Leitfähigkeit bewirkenden Zusätzen gefüllt werden; es ist aber auch möglich, die Bindemittel oder Bindemittelmischungen je nach Art und Menge des leitfähigen Füllstoffs zu variieren, um eine ähnliche Verarbeitungsviskosität zu erreichen und dadurch die auf den Kathodenblock bei der Montage wirkenden Kräfte auszugleichen.

30

Die Teilung der Kollektoren in Zonen mit unterschiedlichem Widerstand läßt sich so durchführen, daß der Kollektor aufgeteilt wird in Stücke von unterschiedlichem Querschnitt, wobei die verwendeten Metalle gleich oder verschieden sein können, oder in Stücke aus Metallen mit unterschiedlicher Leitfähigkeit, wie beispielsweise Kupfer und Stahl. Selbstverständlich ist es

auch möglich, Querschnitt und Material der Kollektorteile gleichzeitig zu variieren. Wegen der meist unterschiedlichen thermischen Ausdehnung verschiedener Metalle ist es bevorzugt, den gewünschten unterschiedlichen Widerstand durch Verwendung desselben Metalls und unterschiedlicher Querschnitte zu realisieren. Erfindungsgemäß ist es jedoch auch möglich, verschiedene Metalle einzusetzen, wobei dann bevorzugt Metallteile mit unterschiedlichem spezifischen Widerstand in Richtung zu der der Schmelze zugewandten Seite der Kohlenstoffkathode auf einem gemeinsamen Träger aus einem gut leitenden Metall (beispielsweise Kupfer) angeordnet werden.

Die Zonen des Kollektors mit unterschiedlichem Widerstand werden voneinander durch einen flächigen Isolator getrennt. Bevorzugt wird (wegen seiner hohen thermischen Stabilität) Glimmerfolie eingesetzt. Der Zusammenhalt von derart zusammengesetzten Kollektoren wird durch geeignete Befestigungsmittel sichergestellt, insbesondere Manschetten aus Blech.

Es ist auch möglich, ohne derartige Befestigungsmittel auszukommen, wenn ein Aufbau gewählt wird, bei dem ein Metallbarren aus einem gut elektrisch leitenden Material mit einer isolierenden Folie und einer Hülse aus schlechter leitendem Material umkleidet wird. Diese Umkleidung wird so weit ausgeführt, daß der Barren in der Mitte der Kathodensystem-Länge direkt mit der Kohlenstoffkathode in Verbindung steht. Im Außenbereich, also zu den Enden des Kathodensystems hin, erfolgt die elektrische Verbindung ausschließlich über die Hülse.

In allen Fällen ist es möglich, zwei Kollektor-Halbstäbe oder einen durchgehenden Kollektor einzusetzen, wobei der durchgehende Kollektor und die Halbstäbe in geeigneter Weise in Zonen unterschiedlichen Widerstands geteilt sind.

Die bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden durch die Zeichnungen erläutert. Dabei zeigen

die Fig. 1 einen Längsschnitt durch ein Kathodensystem mit zwei Kontaktmassen unterschiedlichen Widerstands; und

die Fig. 2 einen Querschnitt längs der Linie II-II' durch ein Kathodensystem mit einem Kollektor, der mit der Kathode durch eine Kontaktmasse verbunden ist; und

- die Fig. 3 einen Querschnitt längs der Linie III-III' durch ein Kathodensystem mit einem Kollektor, der mit der Kathode an dieser Stelle durch Ausgießen mit Gußeisen verbunden ist; und
- 5 die Fig. 4 einen Längsschnitt durch ein Kathodenende, in dem der Kollektor (Stahlträger) in zweigeteilter Form zu sehen ist; und
- 10 die Fig. 5 einen Längsschnitt durch ein Kathodenende, in dem der Kollektor aus verschiedenen Metallen unterschiedlicher Leitfähigkeit ausgeführt ist; und
- 15 die Fig. 6 einen Längsschnitt durch ein Kathodenende, in dem der Kollektor (Stahlträger) in zweigeteilter Form zu sehen ist, und worin die Ausführung der Isolation mit rechtwinkliger Einpassung vergrößert dargestellt ist; und
- 20 die Fig. 7 eine alternative Ausführungsform zu der in Fig. 6 dargestellten, hier mit stumpfwinkliger Einpassung; und
- 25 die Fig. 8 einen Längsschnitt durch eine Kathode mit einem dreigeteilten Kollektor; und
- die Fig. 9 den Querschnitt durch einen in zwei Zonen aufgeteilten Kollektor, dessen Teile durch eine Manschette mechanisch und elektrisch isoliert verbunden sind; und
- die Fig. 10 einen Querschnitt der in Fig. 4 dargestellten Ausführungsform längs der Linie X-X'; und
- 30 die Fig. 11 einen Querschnitt der in Fig. 4 dargestellten Ausführungsform längs der Linie XI-XI'; und
- die Fig. 12 einen Querschnitt durch einen in zwei Zonen aufgeteilten Kollektor, wobei die Zone mit höherem Widerstand in Form einer Hülse ausgebildet ist.

Die Fig. 1 zeigt einen Längsschnitt durch ein Kathodensystem mit herkömmlichem Kollektorstab 2, der über zwei Kontaktmassen 13 und 14 mit unterschiedlichem elektrischen Widerstand mit der Kathode 1 verbunden ist. Dabei ist der Übergangswiderstand vom Kollektor 2 durch die Kontaktmasse 13 größer als der über die Kontaktmasse 14, erfindungsgemäß
5 mindestens um einen Faktor 1,2, bevorzugt mindestens 1,5, und insbesondere mindestens einen Faktor 2. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Material der Kontaktmasse 14 Gußeisen, während das Material der Kontaktmasse 13 ein mit Kohlenstoff- und/oder Metallteilchen gefülltes Teerpech, Kunstharz oder Kunstharz-Kleber ist.

Die Fig. 2 und 3 zeigen Querschnitte längs der Linien II-II' bzw. III-III' aus der Fig. 1. Auch in diesen Fällen werden die Kontaktmassen 13 und 14 so gewählt, daß sich für den Übergangswiderstand zwischen dem Kollektor 2 und der Kathode 1 an den Stellen der Schnitte II-II' (R^{II}) und an der Stelle III-III' (R^{III}) die folgenden Verhältnisse ergeben:
15 $R^{III} : R^{II} = 1:1,2$ bis $1:100$; bevorzugt $1:2$ bis $1:80$, und insbesondere $1:5$ bis $1:60$.

In der Fig. 4 ist ein Längsschnitt durch eine Kathode 1 mit Kollektor 2 dargestellt, das Material 3 der Kathode ist ausgewählt aus Graphit, halbgraphitischen, halb-graphitisiertem und amorphen Kohlenstoff, wobei Graphit-Kathoden wegen ihrer besseren Leitfähigkeit bevorzugt werden. Der Kollektor besteht in dieser Ausführungsform aus zwei Zonen 4 und 5, die wegen ihres
20 unterschiedlichen Querschnitts unterschiedlichen elektrischen Widerstand aufweisen. Dabei können die Materialien 4 und 5 gleich oder verschieden sein. Die beiden Zonen 4 und 5 sind durch eine Zwischenlage 6 eines isolierenden Materials elektrisch voneinander getrennt, das die Betriebstemperatur der Kathode von ca. 960 °C unbeschadet überstehen muß. Bevorzugt werden mineralische Isoliermaterialien wie Glimmerscheiben verwendet. Die erforderliche
25 mechanische Festigkeit wird in dieser Ausführungsform dadurch erreicht, daß die Zone 4 mit der höheren Leitfähigkeit auch den größeren Querschnitt aufweist. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist es möglich, die Teile 5 und 4 des Kollektors mechanisch miteinander zu verbinden, ohne sie elektrisch zu verbinden.

Dazu kann beispielsweise, wie in Fig. 9 dargestellt, eine Manschette 15 aus einem Metallband, beispielsweise einem Stahlband, um den Kollektor aus den Teilen 4 und 5 angebracht werden, wobei die Manschette 15 gegenüber den Kollektorteilen 4 und 5 durch einen Isolator 6',
30 beispielsweise eine Glimmer-Zwischenlage, isoliert ist. Die Teile 4 und 5 des Kollektors sind

durch eine isolierende Zwischenlage 6 voneinander elektrisch getrennt. Die Spannvorrichtung für die Manschette ist auf dieser Zeichnung nicht dargestellt.

Eine andere Ausführungsform der Erfindung mit einem mehrteiligen Kollektor 2 zeigt die Fig. 5, wobei der Kollektor zusammengesetzt ist aus einer dünnen Platte 11 eines Metalls mit niedrigem Widerstand, wie beispielsweise Kupfer, und zwei dickeren Platten 9 und 10 eines Metalls mit höherem Widerstand, aber auch höherer Festigkeit und Steifigkeit, wie bevorzugt Stahl. Die Platte 11 ist gegen die Platte 9 elektrisch isoliert, aber mit der Platte 10 leitend verbunden. Dadurch wird der Widerstand auf dem Weg vom Kontakt am Ende 12 des Kollektors bis zu Berührungszone zwischen der Platte 10 und der Kathode geringer als der Widerstand auf dem Weg vom Kontakt am Ende des Kollektors 12 bis zur Berührungszone der Platte 9 und der Kathode 1. Der spezifische elektrische Widerstand der Materialien der Platten 9, 10 und 11 und ihre Geometrie (Querschnittsfläche) ist gemäß den obigen Ausführungen so gewählt, daß der Widerstand vom Ende 12 des Kollektors bis zur Berührungszone der Kathode 1 und den Platten 10 bzw. 9 ein Verhältnis von mindestens 1:1,2 aufweist, insbesondere ist das Verhältnis der Widerstände so gewählt, daß die Stromdichte beim Übergang von der Kathode 1 zur Aluminiumschmelze im Boden der Zelle möglichst gleichmäßig ist. Auch in dieser Ausführungsform werden die Platten 9, 10 und 11 mechanisch miteinander verbunden, wie es prinzipiell in Fig. 9 dargestellt ist.

Unter möglichst gleichmäßig wird verstanden, daß das Verhältnis der Stromdichte in der Randzone zur Stromdichte in der Mittelzone der Kathode 1 nicht mehr als 2:1 beträgt, bevorzugt nicht mehr als 1,5:1, und besonders bevorzugt nicht mehr als 1,2:1.

In den Fig. 6 und 7 sind alternative Ausführungsformen der Isolation im Fall eines zweigeteilten Kollektors 2 dargestellt: in Fig. 6 hat das Kollektorteil 4 eine rechtwinklig begrenzte Aussparung, während in Fig. 7 die Aussparung im Teil 4 einen stumpfen Winkel aufweist. Diese Ausführung gemäß Fig. 7 hat sich als vorteilhaft für die Einbringung der isolierenden Zwischenschicht 6 erwiesen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform, die nicht gezeigt ist, ist es auch möglich, den Winkel derart zu verrunden, daß ein plättchenförmiger mineralischer Isolator wie Glimmer nicht bricht.

Die Fig. 8 zeigt einen Aufbau eines Kathodensystems mit einer Kathode 1, wobei der Strom über einen Kollektor 2 abgeführt wird. In dieser Ausführungsform sind die Kollektoren 2 jeweils aus drei Teilen oder Zonen 5, 7 und 8 zusammengesetzt, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit wieder die Manschetten nicht dargestellt werden.

Die Widerstände in der Ausführungsform mit Kollektoren mit drei Zonen unterschiedlichen elektrischen Widerstands gemäß der Fig. 8 von dem Ende 12 zu Zone 5 ($=R_{12/5}$), von dem Ende 12 zur Zone 7 ($=R_{12/7}$) und von dem Ende 12 zur Zone 8 ($=R_{12/8}$) verhalten sich bevorzugt wie in der folgenden Tabelle dargestellt:

| Widerstandsverhältnis | $R_{12/5} : R_{12/8}$ | $R_{12/5} : R_{12/7}$ |
|-----------------------|------------------------|------------------------|
| Maximal | 100 | 50 |
| | bevorzugt 80, | bevorzugt 45 |
| | besonders bevorzugt 60 | besonders bevorzugt 40 |
| Minimal | 1,5 | 1,2 |
| | bevorzugt 2 | bevorzugt 1,5 |
| | besonders bevorzugt 30 | besonders bevorzugt 10 |

Bei der Montage von Kollektor und Kathodenblock muß darauf geachtet werden, daß die Stromabführung im Bereich mit mehreren Kollektorzonen gemäß der in den Fig. 4 (Längsschnitt) und Fig. 9 (Querschnitt) gezeigte Ausführungsform nur über die der Kathode zugewandte Kollektorzone erfolgt.

Dazu wird an den beiden Seiten des Kollektors entsprechend der Länge der geteilten Zonen ein flächiger Isolator, beispielsweise eine Glimmerfolie, so eingelegt, daß keine elektrische Verbindung der Kathode mit der Zone des niedrigeren Widerstands des Kollektors in diesem Bereich vorliegt. Die Fig. 10 zeigt einen entsprechenden Aufbau (Schnitt X-X' in der Fig. 4), bei dem an beiden Seiten des Kollektors im Bereich der geteilten Zonen Isolierfolien 6'' und 6''' eingelegt sind, und die durch die Stampfmasse 13 in ihrer Position fixiert werden können. Ansonsten bewirkt die Stampfmasse in bekannte Weise die elektrische Kontaktierung (hier zwischen der Zone 5 und der Kathode) und die Fixierung von Kollektor 2 und Kathode 1.

Im Bereich des Schnitts XI-XI' der Fig. 4, der in Fig. 11 dargestellt ist, ist naturgemäß eine derartige Isolierung an der Seite nicht mehr erforderlich. Daher ist in diesem Bereich der Übergangswiderstand zwischen der Kathode 1 und dem Kollektor 2 über die Stampfmasse 13 wegen der größeren Kontaktfläche auch erheblich geringer, was ebenfalls zu einer Erhöhung der Stromdichte in diesem Bereich dient.

Bei einer Aufteilung der Kollektoren in mehr als zwei Zonen muß ebenfalls an den Seiten isoliert werden. Die Notwendigkeit der Isolierung an den Seiten läßt sich vermeiden, wenn die Zone höheren Widerstands im Kollektor nicht als der Kathode zugekehrte Platte, sondern in Form einer Hülse ausgeführt ist, die den Kollektor mindestens soweit umschließt, wie der Kontakt über die Stampfmasse gegeben ist. In der Fig. 12 ist eine Ausführungsform dieser Art im Querschnitt dargestellt, wobei der Innenteil 4 des Kollektors 2 an drei Seiten von einer Hülse 5 höheren Widerstands umgeben ist. Hier ist eine Isolierung 6 nur im Inneren des Kollektors erforderlich; der geringere Aufwand bei der Montage des Kollektors steht dem erhöhten Konstruktionsaufwand dieser Form gegenüber, wobei je nach den Gegebenheiten der Zellkonstruktion die eine oder die andere Form der Ausführung vorzuziehen ist.

Beispiele:

Beispiel 1

Graphitkathoden üblicher Bauweise mit einer Länge von 3300 mm wurden mit herkömmlichen Stahlträgern als Kollektoren ausgerüstet und durch Einbringen von Stampfmassen mit unterschiedlichem Widerstand verbunden. Dabei verhielten sich die spezifischen Widerstände der Stampfmassen im randnahen Bereich zu den im Zentrumsbereich wie 5:1. Eine derart ausgerüstete Elektrolysezelle mit 20 Kathodenblöcken wurde 1000 Tage mit einer Stromstärke von 220 kA und 4,4 V betrieben. Als Vergleich wurden Zellen mit dem gleichen Kathodensystem betrieben, wobei eine einheitliche Stampfmasse verwendet wurde.

Nach der angegebenen Laufzeit wurden die Zellen entleert und zerlegt, und die Kathoden wurden auf ihren Verschleiß untersucht. Während bei den Kathoden des Vergleichsaufbaus der Abtrag in beiden Randzonen ca. 7,5 cm betrug, und in der Mitte der Kathode der Abtrag

lediglich 2,5 cm war, konnte bei der erfindungsgemäßen Ausführung in den Randzonen nur ein Abtrag von ca. 4 cm, dagegen in der Mitte ein Abtrag von ca. 3,5 cm gemessen werden.

5 Beispiel 2

Graphitkathoden üblicher Bauweise mit einer Länge von 3300 mm wurden mit herkömmlichen Stahlträgern als Kollektoren ausgerüstet und auf übliche Weise durch Einbringen einer Stampfmasse verbunden. Eine Elektrolysezelle mit 20 Kathodenblöcken wurde 1000 Tage mit
10 einer Stromstärke von 220 kA und 4,4 V betrieben (Vergleich). Erfindungsgemäß wurden die gleichen Kathoden mit Stahlträgern gemäß 2 in Fig. 4 verbunden, deren Enden bis zu einer Entfernung vom Ende der Kathode von ca. 700 mm auf 5/6 ihrer ursprünglichen Dicke abgefräst wurden. Der Übergang zu der unbearbeiteten Mittelzone wurde entsprechend der Fig. 7 mit einem Winkel von ca. 160 ° ausgeführt. Die abgefräste Fläche wurde mit einer
15 Glimmerfolie 6 mit einer Dicke von ca. 0,3 mm belegt, darüber wurde an jedem Ende des Trägers eine Stahlplatte 5 mit geeigneten Abmessungen mit Hilfe von mit Glimmerfolien isolierten Manschetten gemäß Fig. 9 befestigt.

Die Stahlträger oder Kollektoren wurden gemäß dem in Fig. 4 dargestellten Aufbau soweit
20 durch Einlegen von Glimmerfolien auf beiden Seiten isoliert, wie die mehrteilige Zone des Kollektors reichte, und mit einer üblichen Stampfmasse mit der Kathode montiert.

Nach der angegebenen Laufzeit wurden die Zellen entleert und zerlegt, und die Kathoden wurden auf ihren Verschleiß untersucht. Während bei den Kathoden des Vergleichsaufbaus der
25 Abtrag in beiden Randzonen ca. 8 cm betrug, und in der Mitte der Kathode der Abtrag lediglich 2 cm war, konnte bei der erfindungsgemäßen Ausführung in den Randzonen nur ein Abtrag von 3,5 cm, dagegen in der Mitte ein Abtrag von ca. 3 cm gemessen werden.

Es zeigte sich, daß durch derartige erfindungsgemäße Kathodensysteme ein erheblich gleich-
30 mäßigerer Abtrag der Kathoden mit einer deutlichen Verminderung des Abtrags in der Randzone erreicht werden konnte. Da die Nutzungsdauer der Kathode durch die Stelle des größten Abtrags begrenzt wird, ergibt sich durch Verwendung von Kathodensystemen gemäß

der Erfindung eine erhebliche Verlängerung der Lebensdauer der Kathoden auf einfache und wenig arbeitsaufwendige Weise.

Bezugszeichenliste

| | | |
|----|------------------|---|
| | 1 | Kathode |
| 5 | 2 | Kollektor |
| | 3 | Material der Kathode (Graphit, halbgraphitischer, halb-graphitierter oder amorpher Kohlenstoff) |
| 10 | 4 | Kollektorzone mit höherer elektrischer Leitfähigkeit als die der Zone 5 |
| | 5 | Kollektorzone |
| 15 | 6, 6', 6'', 6''' | isolierende Zwischenschicht |
| | 7, 8 | Kollektorzonen |
| | 9, 10 | Metallplatten mit hohem elektrischen Widerstand |
| 20 | 11 | Metallplatte mit niedrigem elektrischen Widerstand |
| | 12 | Ende des Kollektors |
| 25 | 13 | Stampfmasse |
| | 14 | Guß Eisen |
| | 15 | Manschette aus einem Metallband |
| 30 | | -o-o-o- |

Patentansprüche

1. Kathodensysteme für die elektrolytische Aluminiumgewinnung, umfassend Kohlenstoffkathoden und Kollektoren, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodensysteme in Richtung ihrer langen Achse auf der Seite der Stromabführungen von der Kathode zum Kollektor in mindestens zwei Teile mit unterschiedlichem elektrischen Widerstand geteilt sind, derart daß der elektrische Widerstand von den Enden des Kollektors bis zum dem Kollektor zugewandten Teil der Kathode an den Enden der Kathode mindestens das 1,2fache des elektrischen Widerstands von den Enden des Kollektors bis zum dem Kollektor zugewandten Teil in der Mitte der Länge der Kathode beträgt, wobei die Aufteilung des Kathodensystems in mindestens zwei Teile unterschiedlichen elektrischen Widerstands durch Verwendung unterschiedlicher Kontaktmassen zwischen Kollektor und Kathode und/oder durch Aufteilen des Kollektors in Richtung seiner langen Achse auf der Seite der Stromabführungen in die Kathode in mindestens zwei Teile unterschiedlichen elektrischen Widerstands realisiert ist.

2. Kathodensysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei unterschiedliche Kontaktmassen zur Kontaktierung von Kathoden und Kollektoren eingesetzt sind, wobei die Grenze zwischen Zonen unterschiedlicher Kontaktmassen senkrecht zur langen Achse der Kollektoren verläuft, und daß der Übergangswiderstand zwischen Kollektor und Kathode in der Mitte der Länge der Kathode kleiner ist als der Übergangswiderstand im Bereich der Enden der Kathode.

3. Kathodensysteme nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich der Mitte der Kathodenlänge die Kontaktmasse Gußeisen ist.

4. Kathodensysteme nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich der Enden der Kathodenlänge eine Kontaktmasse eingesetzt ist, die ausgewählt ist aus mit elektrisch leitfähigen Teilchen gefüllten Teeren, Teerpechen, Kunstharzen auf Basis von Epoxidharzen und/oder Phenolharzen, und Klebstoffen auf Basis von Epoxidharzen und/oder Phenolharzen.

5. Kathodensysteme nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitfähigen Teilchen ausgewählt sind aus partikulärem Kohlenstoff und Metallteilchen in Form von Pulvern, Schrot, Fasern, Whiskern und/oder Plättchen.

6. Kathodensysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kollektoren in Richtung ihrer langen Achse auf der Seite der Stromabführungen in die Kathode in mindestens zwei Teile mit unterschiedlichem elektrischen Widerstand geteilt sind, derart daß der elektrische Widerstand von den Enden des Kollektors bis zu der den Enden der Kathode benachbarten Zone des Kollektors mindestens das 1,2-fache des elektrischen Widerstands von den Enden des Kollektors bis zu der der Mitte der Kathode benachbarten Zone des Kollektors beträgt.

7. Kathodensysteme nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das metallische Material des Kollektors einheitlich ist, und der Kollektor in voneinander isolierte Zonen mit unterschiedlichem Querschnitt aufgeteilt ist.

8. Kathodensysteme nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei verschiedene Metalle zum Aufbau des Kollektors eingesetzt werden.

9. Kathodensysteme nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zone des Kollektors mit höherem Widerstand in Form einer Platte ausgeführt ist, die der Kathodenseite zugewandt ist.

10. Kathodensysteme nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zone des Kollektors mit höherem Widerstand in Form einer Hülse ausgeführt ist, die die der Kathode zugewandte Seite und die von der Kathode berührten Flächen des Kollektors vollständig bedeckt.

11. Kathodensysteme nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Kollektor an den Flächen, die der Kathode zugewandt sind und aus Zonen unterschiedlichen Widerstands bis zur Kontaktierung des Kollektors bestehen, durch einen flächigen Isolator abgedeckt ist.

12. Verfahren zur Herstellung von Kathodensystemen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei Kontaktmassen unterschiedlichen elektrischen Widerstands in die Aussparung auf der Unterseite der Kathode eingebracht werden, wobei der elektrische Widerstand der Kontaktmasse in der der Mitte der Kathodenlänge zugewandten Zone geringer ist als der der Kontaktmasse der dem Kathodenende zugewandten Zone.

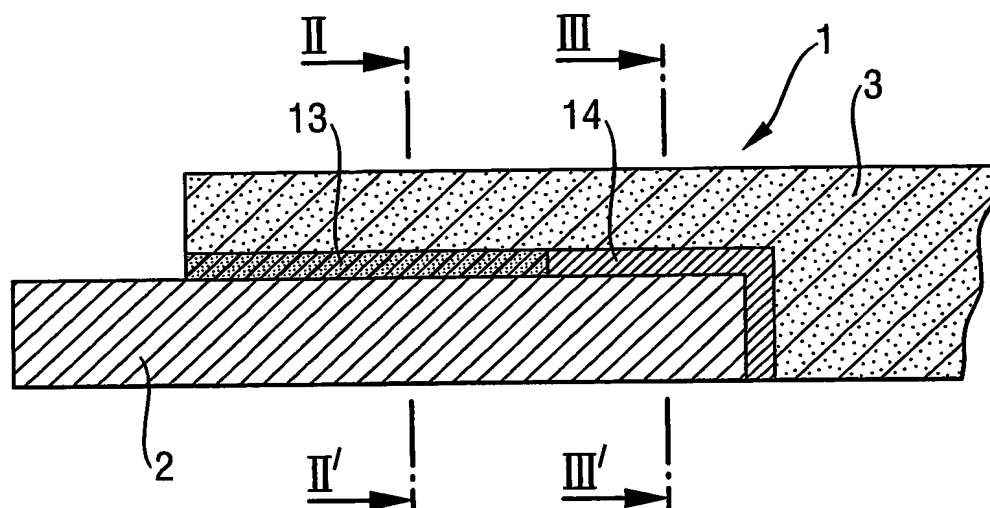
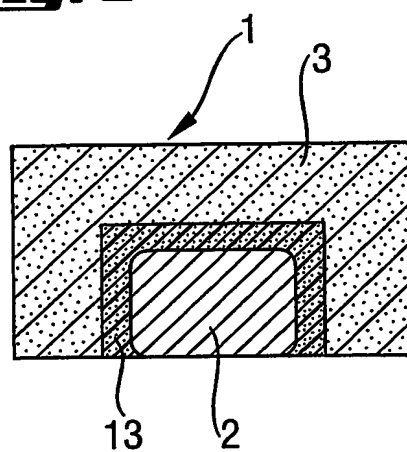
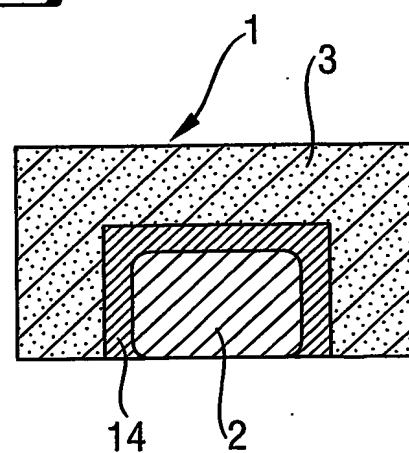
13. Verfahren zur Herstellung von Kathodensystemen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich der Enden der Kathode eine Kontaktmasse aus mit elektrisch leitfähigen Teilchen gefüllten Teeren, Teerpechen, Kunstharzen auf Basis von Epoxidharzen und/oder Phenolharzen, oder Klebstoffen auf Basis von Epoxidharzen und/oder Phenolharzen eingesetzt wird, und im Bereich der Mitte der Kathoden der Kontakt durch Ausgießen mit Gußeisen hergestellt wird.

14. Verfahren zur Herstellung von Kathodensystemen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein kantiger Metallstab an mindestens einer der Kathode zugewandten Fläche oberflächlich abtragend bearbeitet wird, und die entstandene Vertiefung mit einer Metallplatte oder Metallhülse elektrisch isolierend und mit dem ursprünglichen Maß bündig abgedeckt wird.

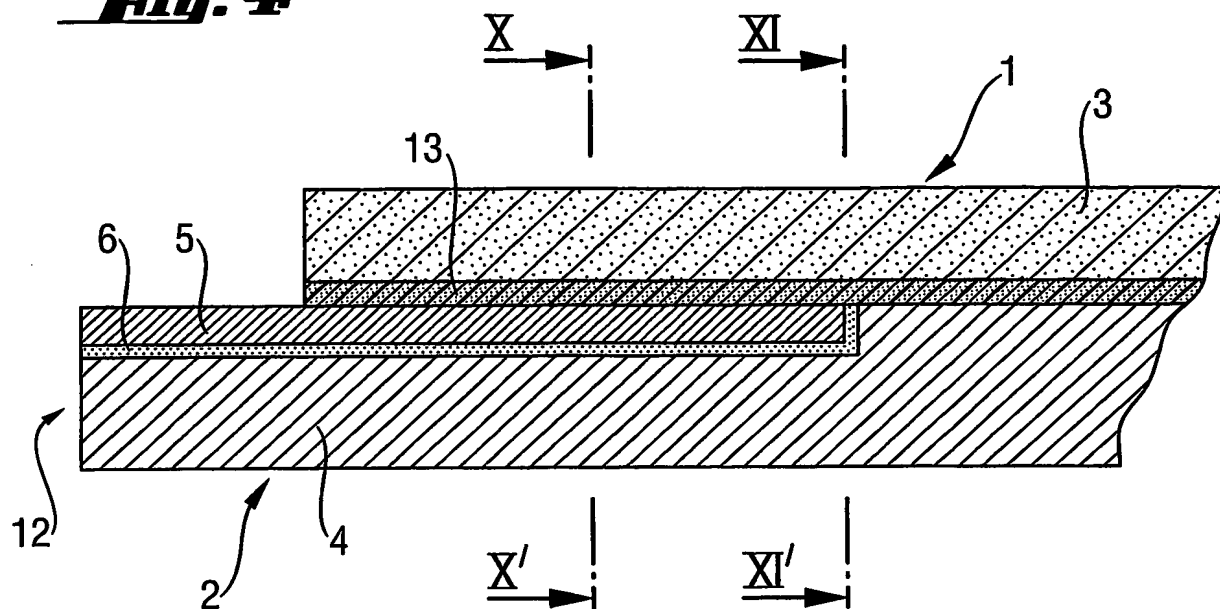
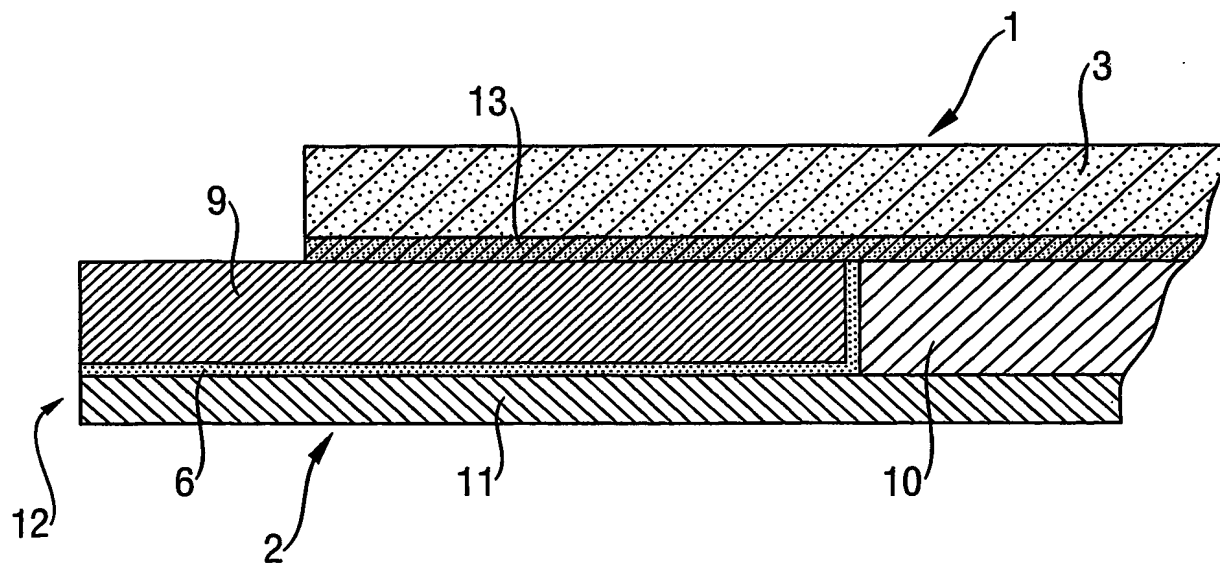
15. Anwendung von Kathodensystemen gemäß Anspruch 1 bei der elektrolytischen Gewinnung von Aluminium-Metall.

-O-O-O-

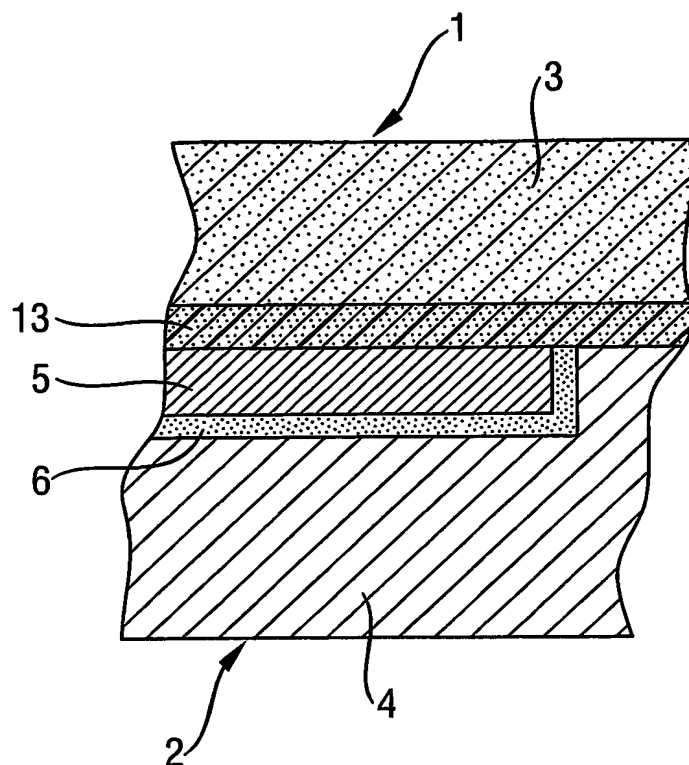
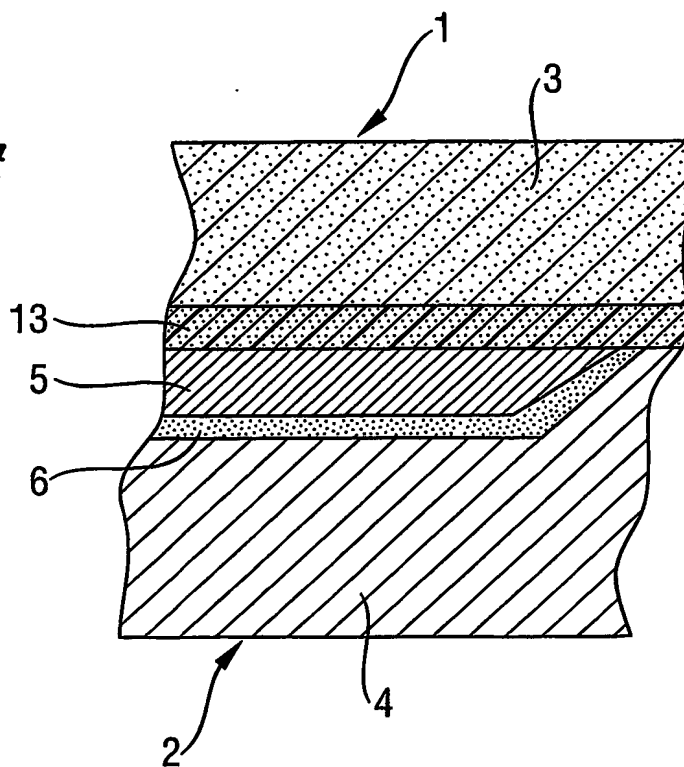
1/5

Fig. 1**Fig. 2****Fig. 3**

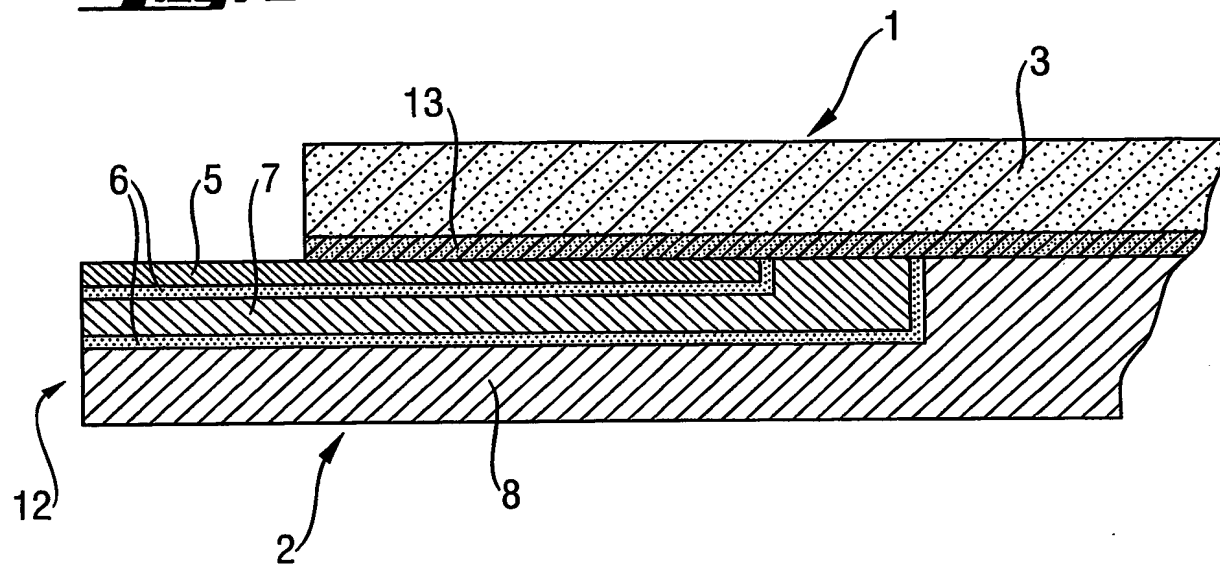
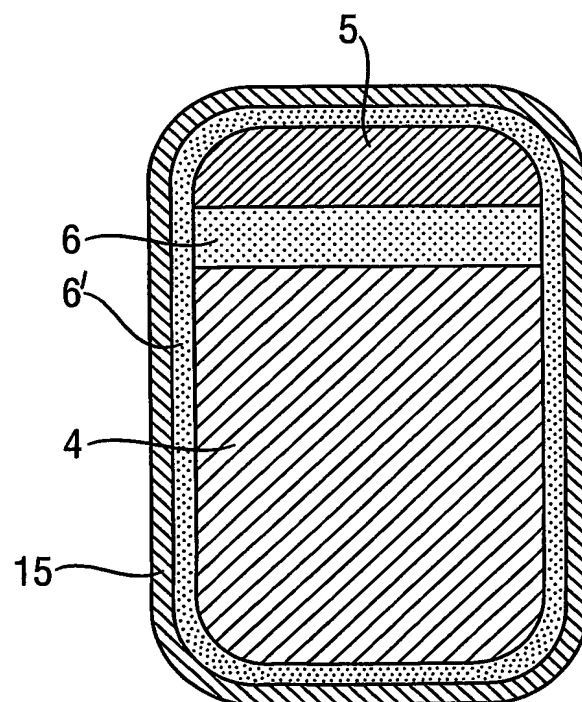
2 / 5

Fig. 4**Fig. 5**

3 / 5

Fig. 6**Fig. 7**

4 / 5

Fig. 8**Fig. 9**

5 / 5

Fig. 10

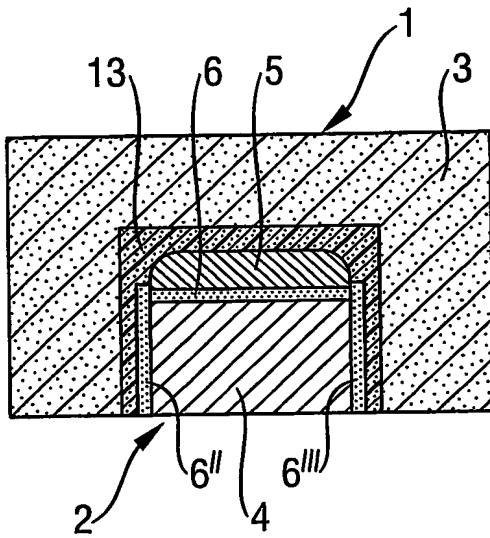


Fig. 11

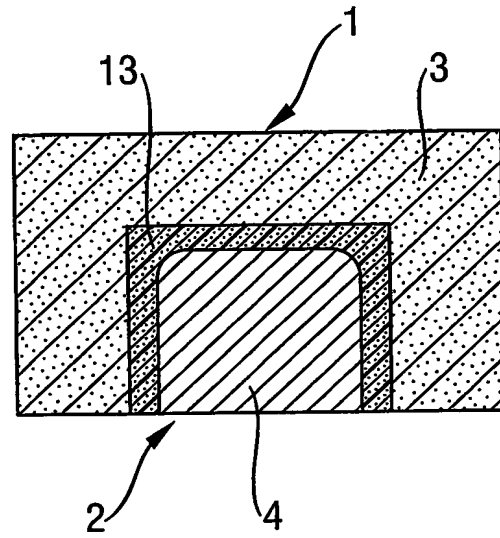
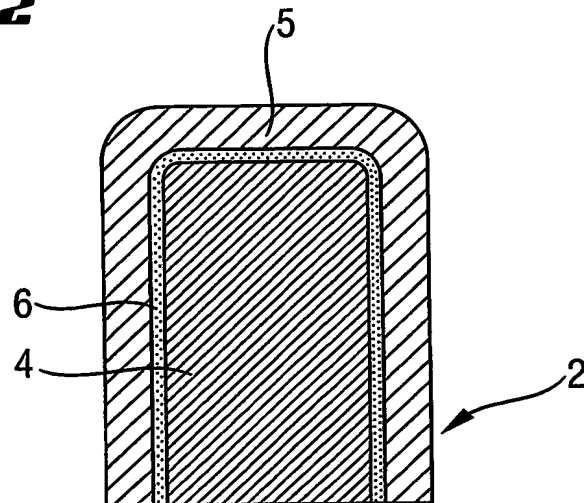


Fig. 12



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/14558

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C25C3/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | FR 2 351 192 A (ALUMINIUM SUISSE SA) 9 December 1977 (1977-12-09) page 3, line 8 - line 20 page 7, line 35 -page 8, line 36 --- | 1-3,12, 15 |
| X | US 4 795 540 A (DOUGLAS W. TOWNSEND) 3 January 1989 (1989-01-03) column 5, line 3 -column 7, line 38 figures 2-4 --- | 1,6,7,9, 10,15 |
| X | WO 01 27353 A (ALCOA INC.) 19 April 2001 (2001-04-19) page 3, line 18 - line 26 page 6, line 6 - line 25 page 7, line 28 -page 9, line 16 figures 2-4,6 --- -/-- | 1,6,8,15 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2004

Date of mailing of the international search report

13/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Groseiller, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/14558

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | WO 02 42525 A (SERVICO A.S.) 30 May 2002 (2002-05-30) page 8, line 25 -page 9, line 3 ----- | 1,6,8 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/14558

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|--|--|
| FR 2351192 | A | 09-12-1977 | CH 620948 A5 AT 358291 B AT 341477 A AU 507649 B2 AU 2468577 A BE 854492 A1 BR 7703079 A CA 1114328 A1 CS 207454 B1 DE 2624171 A1 DK 187177 A EG 12574 A ES 458692 A1 FR 2351192 A1 GB 1537834 A HU 177269 B IN 146454 A1 IT 1078984 B JP 52138414 A NL 7705321 A NO 771678 A ,B, NZ 184044 A PH 14831 A PL 198030 A1 SE 7705558 A SU 673186 A3 TR 20066 A US 4110179 A ZA 7702507 A | 31-12-1980 25-08-1980 15-01-1980 21-02-1980 02-11-1978 01-09-1977 08-02-1978 15-12-1981 31-07-1981 17-11-1977 14-11-1977 30-09-1979 01-03-1978 09-12-1977 04-01-1979 28-08-1981 09-06-1979 08-05-1985 18-11-1977 15-11-1977 15-11-1977 23-01-1981 16-12-1981 02-01-1978 14-11-1977 05-07-1979 07-07-1980 29-08-1978 29-03-1978 |
| US 4795540 | A | 03-01-1989 | NONE | |
| WO 0127353 | A | 19-04-2001 | US 6387237 B1 AU 766270 B2 AU 8004900 A BR 0007204 A CA 2347858 A1 CN 1327488 T EP 1147246 A1 NO 20012893 A NZ 511179 A WO 0127353 A1 | 14-05-2002 09-10-2003 23-04-2001 16-10-2001 19-04-2001 19-12-2001 24-10-2001 12-06-2001 28-02-2003 19-04-2001 |
| WO 0242525 | A | 30-05-2002 | NO 20005984 A AU 2316002 A CA 2429696 A1 DE 10196967 T0 WO 0242525 A1 NO 20032351 A US 2004050714 A1 | 28-05-2002 03-06-2002 30-05-2002 13-11-2003 30-05-2002 26-05-2003 18-03-2004 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14558

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C25C3/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C25C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|-----------------------|
| X | FR 2 351 192 A (ALUMINIUM SUISSE SA) 9. Dezember 1977 (1977-12-09) Seite 3, Zeile 8 - Zeile 20 Seite 7, Zeile 35 -Seite 8, Zeile 36 --- | 1-3, 12, 15 |
| X | US 4 795 540 A (DOUGLAS W. TOWNSEND) 3. Januar 1989 (1989-01-03) Spalte 5, Zeile 3 -Spalte 7, Zeile 38 Abbildungen 2-4 --- | 1, 6, 7, 9, 10, 15 |
| X | WO 01 27353 A (ALCOA INC.) 19. April 2001 (2001-04-19) Seite 3, Zeile 18 - Zeile 26 Seite 6, Zeile 6 - Zeile 25 Seite 7, Zeile 28 -Seite 9, Zeile 16 Abbildungen 2-4, 6 --- -/-- | 1, 6, 8, 15 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. März 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/04/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Groseiller, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14558

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | <p>WO 02 42525 A (SERVICO A.S.) 30. Mai 2002 (2002-05-30) Seite 8, Zeile 25 -Seite 9, Zeile 3 -----</p> | 1,6,8 |

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14558

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| FR 2351192 | A | 09-12-1977 | CH 620948 A5 31-12-1980 |
| | | | AT 358291 B 25-08-1980 |
| | | | AT 341477 A 15-01-1980 |
| | | | AU 507649 B2 21-02-1980 |
| | | | AU 2468577 A 02-11-1978 |
| | | | BE 854492 A1 01-09-1977 |
| | | | BR 7703079 A 08-02-1978 |
| | | | CA 1114328 A1 15-12-1981 |
| | | | CS 207454 B1 31-07-1981 |
| | | | DE 2624171 A1 17-11-1977 |
| | | | DK 187177 A 14-11-1977 |
| | | | EG 12574 A 30-09-1979 |
| | | | ES 458692 A1 01-03-1978 |
| | | | FR 2351192 A1 09-12-1977 |
| | | | GB 1537834 A 04-01-1979 |
| | | | HU 177269 B 28-08-1981 |
| | | | IN 146454 A1 09-06-1979 |
| | | | IT 1078984 B 08-05-1985 |
| | | | JP 52138414 A 18-11-1977 |
| | | | NL 7705321 A 15-11-1977 |
| | | | NO 771678 A ,B, 15-11-1977 |
| | | | NZ 184044 A 23-01-1981 |
| | | | PH 14831 A 16-12-1981 |
| | | | PL 198030 A1 02-01-1978 |
| | | | SE 7705558 A 14-11-1977 |
| | | | SU 673186 A3 05-07-1979 |
| | | | TR 20066 A 07-07-1980 |
| | | | US 4110179 A 29-08-1978 |
| | | | ZA 7702507 A 29-03-1978 |
| US 4795540 | A | 03-01-1989 | KEINE |
| WO 0127353 | A | 19-04-2001 | US 6387237 B1 14-05-2002 |
| | | | AU 766270 B2 09-10-2003 |
| | | | AU 8004900 A 23-04-2001 |
| | | | BR 0007204 A 16-10-2001 |
| | | | CA 2347858 A1 19-04-2001 |
| | | | CN 1327488 T 19-12-2001 |
| | | | EP 1147246 A1 24-10-2001 |
| | | | NO 20012893 A 12-06-2001 |
| | | | NZ 511179 A 28-02-2003 |
| | | | WO 0127353 A1 19-04-2001 |
| WO 0242525 | A | 30-05-2002 | NO 20005984 A 28-05-2002 |
| | | | AU 2316002 A 03-06-2002 |
| | | | CA 2429696 A1 30-05-2002 |
| | | | DE 10196967 T0 13-11-2003 |
| | | | WO 0242525 A1 30-05-2002 |
| | | | NO 20032351 A 26-05-2003 |
| | | | US 2004050714 A1 18-03-2004 |